Ueber den β-Naphtolaldehyd und seine Derivate die β-Naphtolcarbonsäure und das β-Naphtocumarin.

Chemische

Inaugural-Dissertation

welche

mit Genehmigung der philosophischen Facultät der Universität Breslau

zur Erlangung der

Doctorwürde

Mittwoch, den 29. November 1882, Vorm. 11 Uhr

im Musiksaale der Universität

gegen die Herren Opponenten

Dr. phil. **Alexander Adler** und Dr. phil. **Ernst Täuber,** Assistent am thierchem. Institut

öffentlich vertheidigen wird

Georg Kauffmann.

Breslau 1882.

Breslauer Genossenschafts-Buchdruckerei, E. G.,
Ursulinerstrasse 1.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. V. v. Richter

in Hochachtung und Dankbarkeit

sowie

Seinem theuren Vater

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543101_0071

Die vorliegende Arbeit führte ich im königlichen Universitäts-Laboratorium des Herrn Geh.-Rath Loewig auf Anregung des Herrn Professor Dr. v. Richter aus. — Ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich Herrn Geh.-Rath Loewig für die Bereitwilligkeit, mit welcher er mir stets mit seinem Rathe zur Seite stand, meinen aufrichtigsten Dank ausspreche. — Ebenso bin ich Herrn Professor Dr. v. Richter, unter dessen specieller Leitung ich die nachstehenden Untersuchungen anstellte und durch welchen mir auch sonst die vielseitigste Anregung bezüglich meines Studiums zu Theil wurde, zum wärmsten Danke verpflichtet.

Eine der interessantesten der zahlreichen organischen Synthesen, zu denen die neuere Chemie geführt hat, ist die von K. Reimer im Jahre 1876 gefundene und hauptsächlich von diesem Forscher im Verein mit Ferd. Tiemann weiter verfolgte Synthese aromatischer Oxyaldehyde durch die Einwirkung von Chloroform und Alkalien auf die Phenole. Die ersten Angaben über diese Reaction finden sich in der Abhandlung K. Reimer's[1]): »Ueber eine neue Bildungsweise aromatischer Aldehyde«. Er theilt darin mit, dass beim Schütteln und noch rascher beim gelinden Erwärmen einer Mischung von Phenol und Chloroform mit einem Ueberschuss von Alkalilauge eine heftige Reaction eintrat. Wurde schliesslich die Temperatur gesteigert, das unzersetzte Chloroform abdestillirt und eine starke Säure zugesetzt, so schied sich ein Oel aus, welches mit Wasserdämpfen leicht überging und sich in gereinigtem Zustande durch die Elementaranalyse, durch seine Reactionen und sein chemisches Verhalten als identisch mit dem im flüchtigen Oele von Spiräaarten vorkommenden, durch Oxydation von Saligenin entstehenden Salicylaldehyd erwies.

Die Reaction wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_6H_5ONa + 3NaOH + CHCl_3 = C_6H_4\begin{matrix}ONa\\COH\end{matrix} + 3NaCl + 2H_2O.$$

Sie kann vielleicht in der Weise gedeutet werden, dass durch Einwirkung des Alkali auf Chloroform zunächst Ameisensäure gebildet wird, ganz ebenso wie letztere durch

[1]) Berichte d. d. chem. Ges. IX, 423.

Kochen von Chloroform mit alkoholischer Kalilauge für sich erhalten werden kann, und wie die Gleichung:

$$CHCl_3 + 4KOH = HCO.OH + 3KCl$$

ausdrückt. Die Ameisensäure jedoch wirkt schon im Entstehungszustande auf das Phenol in der Weise ein, dass ein Wasserstoffatom des letzteren durch die Aldehydgruppe, welche man mit Hydroxyl verbunden in der Ameisensäure annehmen kann, ersetzt, und andererseits Wasser gebildet wird, gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5OH + CHO.OH = C_6H_4\begin{matrix}CHO\\OH\end{matrix} + H_2O.$$

Bei der Fortsetzung der Untersuchungen fanden Reimer und Tiemann[1]), dass neben Salicylaldehyd auch der isomere Paraoxybenzaldehyd gebildet wird, welcher mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist und daher vom Salicylaldehyd getrennt werden kann, indem man das Reactionsproduct im Dampfstrome destillirt.

Die allgemeine Anwendbarkeit der Reimer'schen Reaction zeigte sich bald, indem sie ohne Schwierigkeit auch auf die doppelt hydroxylirten Phenole ausgedehnt werden konnte. In einigen der letzteren werden dabei zwei Wasserstoffatome durch Aldehydgruppen ersetzt, und es entstehen sogenannte Dialdehyde. So konnten Tiemann und Lewy[2]) aus Resorcin ausser dem erwarteten Aldehyde von der Zusammensetzung $C_6H_3\begin{matrix}(OH)_2\\COH\end{matrix}$ noch einen 2 Aldehydgruppen enthaltenden Dialdehyd von der Zusammensetzung $C_6H_2\begin{matrix}(OH)_2\\(COH)_2\end{matrix}$ gewinnen.

Monomethylresorcin $C_6H_4\begin{matrix}(OH)\\(OCH_3)\end{matrix}$ lieferte bei gleicher Behandlung[3]) 2 isomere Aldehyde mit einer Aldehydgruppe, $C_6H_3\begin{matrix}COH\\OH\\OCH_3\end{matrix}$, und 2 isomere mit 2 Aldehydgruppen $C_6H_2\begin{matrix}(COH)_2\\OH\\OCH_3\end{matrix}$.

[1]) Berichte d. d. chem. Ges. IX, 824.
[2]) Berichte d. d. chem. Ges. X, 2210.
[3]) Berichte d. d. chem. Ges. XIII, 2354.

Aus dem Homologen des Resorcins, dem Orcin $C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\(OH)_2\end{matrix}$, einem Bestandtheile mehrerer Flechten und Zersetzungsproducte verschiedener Flechtensäuren, gewannen Tiemann und Helkenberg[1]) 3 verschiedene Aldehyde, einen von der Zusammensetzung $C_6H_2\begin{matrix}CH_3\\(OH)_2\\COH\end{matrix}$ und zwei isomere, nach der Formel $C_6H\begin{matrix}CH_3\\(OH)_2\\(COH)_2\end{matrix}$ zusammengesetzte Dialdehyde.

Auch das dem Resorcin isomere Hydrochinon wurde durch Tiemann und Müller[2]) der Reimer'schen Reaction unterworfen und dabei nur ein einziger Aldehyd von der Zusammensetzung $C_6H_3\begin{matrix}COH\\(OH)_2\end{matrix}$ erhalten, der sich als der Aldehyd der zuerst von Lautemann dargestellten Gentisinsäure oder Oxysalicylsäure erwies.

In derselben Weise führten Tiemann und Koppe[3]) Brenzkatechin in Protocatechualdehyd $C_6H_3\begin{matrix}(OH)_2\\COH\end{matrix}$ und den Monomethyläther des Brenzkatechins, das Guajakol, in Vanillin $\left(\text{Monomethyl-Protocatechualdehyd } C_6H_3\begin{matrix}(OCH_3)\\(OH)\\(COH)\end{matrix}\right)$ über.

Alle diese Phenole, die bis jetzt in der beschriebenen Weise der Reimer'schen Reaction unterworfen wurden, leiten sich vom Benzol ab, dagegen war auf die von höheren Kohlenwasserstoffen, insbesondere vom Naphtalin derivirenden Phenole die Reaction noch nicht ausgedehnt. Ich stellte mir daher die Aufgabe, die Einwirkung von Chloroform und Alkalien auf die vom Naphtalin sich ableitenden Phenolkörper, die Naphtole, zu untersuchen, und es gelang mir, das eine derselben, das β-Naphtol $C_{10}H_7OH$, in einen Oxyaldehyd von der Zusammensetzung $C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\CHO\end{matrix}$ überzuführen.

[1]) Berichte d. d. chem. Ges. XII, 999.
[2]) Berichte d. d. chem. Ges. XIV, 1985.
[3]) Berichte d. d. chem. Ges. XIV, 2015.

Aus diesem habe ich sodann die zugehörige Säure

$$C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}$$

sowie das entsprechende Cumarin

$$C_{10}H_6\begin{matrix}O\text{—}\\CH{:}CH.CO\end{matrix}$$

dargestellt.

Erwähnt sei noch, dass im Laufe meiner Untersuchungen eine Abhandlung von Rousseau[1]) erschien: sur un alcool diatomique dérivé du β-naphtol, in welcher er mittheilt, dass er das β-Naphtol der Reimer'schen Reaction unterworfen habe; er beschreibt jedoch im weiteren nicht den gesuchten Aldehyd, sondern einen anderen Körper von der Zusammensetzung $C_{22}H_{14}O_2$, welchen er als einen zweiwerthigen Alkohol betrachtet und den er von einer nach der Formel $\begin{matrix}C_{10}H_6\text{—}CH\\|\quad\quad||\\C_{10}H_6\text{—}CH\end{matrix}$, also analog dem Phenanthren, oder nach der Formel $C_{10}H_6\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}C_{10}H_6$, also analog dem Anthracen zusammengesetzten Stammsubstanz ableitet.

I. Darstellung des β-Naphtolaldehydes aus β-Naphtol.

Vom Naphtalin derriviren zwei isomere Hydroxylderivate von der Zusammensetzung $C_{10}H_7OH$, die als α- und β-Naphtol unterschieden werden. Das eine derselben α-Naphtol wurde zuerst von Griess[2]) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Naphtylamin $C_{10}H_7NH_2$ und Kochen des dabei zuerst gebildeten salpetersauren Diazonaphtalins $C_{10}H_7N_2NO_3$ mit Wasser erhalten. Auf einem anderen Wege, nämlich durch Schmelzen der Naphtalinsulfosäuren $C_{10}H_7SO_3H$ mit Aetzkali wurde es von Eller[3]) in weit grösserer Menge gewonnen.

[1]) Comptes rendus XCIV, S. 133.

[2]) Jahresbericht für Chemie **1866**, S. 460 und Journ. f. pract. Chem. **101**, S. 90.

[3]) Ann. chem. pharm. **152**, 275.

Das isomere β-Naphtol wurde zuerst durch Schäffer[1]) dargestellt, welcher die beim Auflösen von Naphtalin in concentrirter Schwefelsäure entstehenden 2 isomeren Naphtalinsulfosäuren getrennt mit Aetzkali schmolz und so die eine derselben in α-Naphtol, die andere in das isomere β-Naphtol überführte.

Der Schmelzpunkt des α-Naphtols liegt bei 92°, der des β-Naphtols bei 122°. Mit Eisenchlorid giebt α-Naphtol eine weisse milchige Trübung, die alsbald unter Ausscheidung eines flockigen Niederschlages durch roth in violett übergeht; β-Naphtol dagegen giebt mit Eisenchlorid erst eine schwach grüne Färbung, dann trübt sich die Flüssigkeit und scheidet nach einiger Zeit weisse Flocken ab, die sich beim Erhitzen braun färben.

Beide Naphtole werden gegenwärtig fabrikmässig dargestellt. —

Ich nahm nun die Untersuchung zunächst mit dem α-Naphtol vor und erhitzte dasselbe, in Aetznatron gelöst, unter allmähligem Zufluss von Chloroform längere Zeit, doch gelang es nicht, irgend ein fassbares Product zu erhalten; das Gemenge bräunte sich und es schied sich eine rothbraune Masse aus, aus welcher jedoch in keiner Weise ein krystallisirendes Product gewonnen werden konnte.

Ich nahm daher das β-Naphtol in Angriff, aus welchem ich leicht vermittelst der Chloroformreaction verschiedene Körper gewinnen konnte.

Zur Darstellung des Aldehydes erwiesen sich folgende Reactionsbedingungen am geeignetsten:

Je 40 Gramm β-Naphtol werden mit 60 Gramm Aetznatron in 250 Gramm Wasser gelöst und in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade während mehrerer Stunden erwärmt, wobei man mittelst eines eingesetzten Scheiderichters 50—60 Gramm Chloroform ganz allmählig zufliessen lässt. Schon die ersten hinzufliessenden Tropfen des Chloroforms färben die Flüssigkeit blau und bewirken

[1]) Ann. chem. pharm. **152**, 279.

eine heftige Reaction, die sich jedesmal bei neuem Zufluss von Chloroform wiederholt. Das Reactionsgemenge färbt sich zuerst dunkelblau, dann grün, braun und zuletzt gelb, indem sich eine schuppig-krystallinische, wenig gefärbte Masse in grosser Menge abscheidet, welche aus mehreren Verbindungen besteht und sich an der Luft sehr rasch dunkelbraun färbt. — Nachdem das überschüssige Chloroform abdestillirt und der Rückstand erkaltet ist, wird die ausgeschiedene Masse durch ein Saugfilter von der Flüssigkeit getrennt und zur Entfernung von etwa mit ausgeschiedenen Antheilen von unverändert gebliebenem β-Naphtolnatrium auf dem Saugfilter mit wenig warmem Wasser ausgewaschen, worin sich das β-Naphtolnatrium sehr leicht löst. Man operirt dabei möglichst rasch, da, wie schon erwähnt, die Masse sich an der Luft rasch bräunt. Letztere wird sodann in Wasser suspendirt und mit Salzsäure angesäuert, wodurch die entstandene Natriumverbindung des gesuchten Aldehydes zerlegt und dieser in freiem Zustande ausgeschieden wird. Das so gewonnene, schwach röthlich gefärbte, körnige Product bleibt an der Luft unverändert, enthält aber neben dem Naphtolaldehyde noch 2 andere, zugleich entstandene Substanzen, die ich als α- und β-Substanz bezeichnen will.

Die Trennung des Aldehydes von diesen beiden Körpern kann durch Destillation mit Wasserdampf geschehen; der Aldehyd allein geht mit den Dämpfen über und scheidet sich theils schon im Kühlrohr, theils beim Stehen des milchigen Destillats als eine weisse Masse ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol ganz rein erhalten werden kann.

Da aber der Naphtolaldehyd nur wenig flüchtig ist, so ist diese Operation eine sehr langwierige und unergiebige. Die Abscheidung erfolgt daher zweckmässiger durch Lösungsmittel. — In Alkohol ist der Aldehyd leicht löslich, kann aber dann nicht von dem zugleich gelösten schwarzbraunen Harze getrennt werden. — Als bestes Trennungsmittel erwies sich Petroleumbenzin, welches das Harz und die Substanz α fast völlig zurücklässt, den Naphtolaldehyd aber

und die Substanz β auflöst. Man kocht die gut getrocknete rohe Substanz in einem Kolben mit aufgerichtetem Glasrohre auf dem Sandbade mehrmals mit Petroleumbenzin aus und filtrirt jedesmal die noch heisse röthlich-gelbe Lösung nach dem Absitzen des ungelösten durch Baumwolle ab. —

Der in Petroleumbenzin nicht gelöste Rückstand wird durch wiederholtes Kochen mit Alkohol von dem Harze befreit. Es hinterbleibt nach mehrmaligem Auskochen eine wenig gefärbte Substanz (α), die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich ist. Aus heissem Anilin krystallisirte sie beim Erkalten der Lösung in kleinen bräunlichen Prismen, die bei 210° schmolzen. Die weitere Untersuchung dieser in grösster Menge (gegen 40%) aus dem β-Naphtol entstehenden Substanz wurde, weil ausserhalb des Planes meiner Arbeit liegend, zurückgestellt. Die Substanz ist jedenfalls identisch mit der auf Seite 12 erwähnten, von Rousseau dargestellten Verbindung, als deren Schmelzpunkt 230° angegeben wird.

Aus der Lösung in Petroleumbenzin krystallisirt, nachdem das Lösungsmittel bis auf einen kleinen Theil abdestillirt ist, der Naphtolaldehyd in schönen röthlichen Nadeln aus, welche jedoch mit weissen Flocken der dritten, mit β bezeichneten Substanz durchsetzt sind.

Von diesem, nur in sehr geringer Menge entstehenden Körper muss der Aldehyd nun noch getrennt werden. Dies kann geschehen, indem man das Gemenge aus Alkohol umkrystallisirt, aus welchem sich die β-Substanz zuerst abscheidet. Leichter gelingt die Trennung mittelst Natronlauge, in welcher die β-Substanz ganz unlöslich, der Aldehyd löslich ist. Das Gemenge wird mit verdünnter Natronlauge erwärmt und die gelbe, sich leicht bräunende alkalische Lösung des Aldehydes abgesaugt. Die nicht gelöste β-Substanz wird durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol in feinen filzigen Nadeln erhalten, die bei 144° schmelzen. Eine genaue Untersuchung wurde mit diesem Körper nicht vorgenommen, da dieselbe nicht in meinem Plane lag und ausserdem die Substanz nur in sehr geringer Menge ent-

steht. Nur einer Elementaranalyse wurde er unterworfen, welche folgende Zahlen ergab:

0,3480 Gramm Substanz gaben 1,0710 Gr. CO_2 und 0,1700 Gramm H_2O, auf Procente berechnet . . . . Gefunden: C = 83,94%, H = 5,42%

Aus der von der β-Substanz abgesaugten alkalischen Lösung wird nun durch Salzsäure der Naphtolaldehyd vollständig frei von der α- wie von der β-Substanz ausgefällt. Man gewinnt so im ganzen etwa 30% des angewandten Naphtols an Aldehyd. Derselbe wird sodann aus concentrirtem Alkohol umkrystallisirt; er scheidet sich in gut ausgebildeten, mehr oder weniger gefärbten Nadeln aus. Um zur Analyse ein vollständig reines Product zu gewinnen, wurde ein kleiner Theil des Aldehydes mit Wasserdämpfen destillirt und dann nochmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Der auf diese Weise völlig farblos erhaltene Naphtolaldehyd gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,3602 Gramm Substanz gaben 1,0085 Gr. CO_2, entsprechend 76,37% C, und 0,1545 Gr. H_2O, entsprechend 4,76% H.

II. 0,3520 Gramm Substanz gaben 0,9880 Gramm CO_2, entsprechend 76,55% C, und 0,1605 Gramm H_2O, entsprechend 5,06% H.

Demnach:

Berechnet für die Formel $C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\COH\end{matrix}$

			Gefunden: I.	II.
C_{11}	132	76,74%	76,37%	76,55%
H_8	8	4,65%	4,76%	5,06%
O_2	32	18,61%	—	—
		100,00%		

Der ganz reine β-Naphtolaldehyd schmilzt bei 76° und destillirt unzersetzt gegen 290°. Er ist in Wasser völlig unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Durch Eisenchlorid wird seine alkoholische Lösung braun gefärbt.

Er theilt die characteristische Eigenschaft der Aldehyde, beim Kochen mit einer Lösung von salpetersaurem Silber unter Spiegelbildung Silber ahzuscheiden, jedoch erfolgt die Reduction nur in alkoholischer Lösung, und am besten unter Hinzufügung von Ammoniak.

Da der β-Naphtolaldehyd, wie aus der Formel $C_{10}H_6\begin{cases}OH\\COH\end{cases}$ ersichtlich ist, zugleich ein Phenol ist, so kann er durch Vertretung des Hydroxylwasserstoffs Metallverbindungen geben. Zur Darstellung der Natriumverbindung wird er in Natronlauge aufgelöst. Aus der heiss gesättigten Lösung krystallisirt beim Erkalten die Natriumverbindung in glänzenden Blättchen aus. Dieselben werden abgepresst und unter der Luftpumpe und nachher über Schwefelsäure ausgetrocknet. An der Luft, besonders im feuchten Zustande, verändert sich die Verbindung und schwärzt sich rasch.

Zur Bestimmung des Natriumgehaltes wurde eine gewogene Menge der Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, im Platintiegel eingedampft und der Rückstand geglüht.

Hierbei gaben 0,1428 Gramm Substanz 0,0488 Gramm Na_2SO_4, entsprechend 11,07 % Na.

Demnach:

Berechnet für die Formel $C_{10}H_6\begin{matrix}O\ Na\\COH\end{matrix}$			Gefunden:
$C_{11}H_7O_2$	171	88,14 %	—
Na	23	11,86 %	11,07 %.
		100,00 %	

II. Darstellung von Oxynaphtoësäure (Naphtolcarbonsäure) $C_{10}H_6\begin{cases}OH\\CO_2H\end{cases}$ aus dem β-Naphtolaldehyd.

Um den β-Naphtolaldehyd vollständig zu charakterisiren, genügt seine Ueberführung in die entsprechende Säure

$C_{10}H_6\diagup^{OH}_{CO_2H}$. — Da schon mehrere Säuren von dieser Zusammensetzung bekannt sind, so mögen hier einige Worte über deren Bildungsweisen und Eigenschaften Platz finden.

Die erste der Säuren wurde von Eller[1]) nach der Kolbe'schen Reaction dargestellt, indem er Naphtol (α-Naphtol verunreinigt mit β-Naphtol) der Einwirkung von Natrium und Kohlensäure unterwarf. Die auf diese Weise erhaltene Säure $C_{10}H_6\diagup^{OH}_{CO_2H}$, von Eller Carbonaphtolsäure genannt, ist in Wasser ungemein schwer löslich, schmilzt bei 186—188° unter Bräunung und giebt in alkalischer Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung.

Da jedoch Eller mit Gemengen von α- und β-Naphtol gearbeitet hat, so hat Schaeffer[2]) die Operation mit den von ihm, wie auf Seite 13 angegeben, getrennten Naphtolen wiederholt. Dabei erhielt er aus α-Naphtol die von Eller dargestellte α-Carbonaphtolsäure, während er das β-Naphtol nur sehr schwierig in die entsprechende Oxysäure überführen konnte. Er gewann von der letzteren (β-Carbonaphtolsäure) nur so viel, als zur Ausführung einiger vergleichender Reactionen genügte. Die Säure giebt mit Eisenchlorid nicht eine blaue, sondern eine violett-schwarze Färbung.

Eine dritte isomere Säure hat Battershall[3]) auf einem anderen Wege dargestellt, nämlich indem er die beim Auflösen der Naphtoësäure (α-Naphtoësäure) in rauchender Schwefelsäure entstehenden, nach der Formel $C_{10}H_6\diagup^{SO_3H}_{CO_2H}$ zusammengesetzten Sulfonaphtoësäuren mit Aetzkali schmolz. Obwohl Battershall beobachtet hatte, dass beim Auflösen der Naphtoësäure in rauchender Schwefelsäure zwei isomere Sulfonaphtoësäuren entstanden, so konnte er doch nur eine einzige Oxynaphtoësäure gewinnen. Diese krystallisirt

---

[1]) Ann. chem. pharm. **152,** 291.
[2]) Ann. chem. pharm. **152,** 291.
[3]) Ann. chem. pharm. **168,** 114.

aus siedendem Wasser in farblosen, langen, dünnen, verfilzten Nadeln, ist ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, weniger in kaltem, sehr leicht in Alkohol. Sie schmilzt bei 234—237° und giebt mit Eisenchlorid einen schmutzig-violetten Niederschlag.

Stumpf[1]) jedoch, der später die Untersuchungen von Battershall wieder aufnahm, erhielt beim Auflösen von Naphtoësäure in rauchender Schwefelsäure drei verschiedene Sulfonaphtoësäuren, die er durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Bariumsalze trennen konnte, und es gelang ihm, jede dieser Sulfosäuren in eine besondere Oxynaphtoësäure überzuführen.

Aus der α-Sulfosäure erhielt er dabei die von Battershall erhaltene α-Oxynaphtoësäure, aus der β-Sulfosäure eine β-Oxynaphtoësäure. Diese ist in siedendem Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich und scheidet sich aus der wässerigen Lösung in sehr voluminösen feinen Nadeln ab. Sie schmilzt bei 245—247°. Ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid in der Kälte keine Reaction, beim Erwärmen einen rothbraunen Niederschlag. — Die dritte Sulfosäure gab ebenso eine neue γ-Oxynaphtoësäure. Diese löst sich in heissem Wasser und sehr leicht in Alkohol, krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 186—187° ohne Zersetzung. Mit Eisenchlorid giebt die wässerige Lösung einen chocoladefarbigen Niederschlag.

Aus der der Naphtoësäure isomeren Isonaphtoësäure (β-Naphtoësäure) hatte schon Battershall[2]) nach demselben Verfahren eine Oxyisonaphtoësäure dargestellt, welche aus siedendem Wasser in langen, farblosen Nadeln krystallisirt, bei 212—213° schmilzt, und mit Eisenchlorid erst eine gelbe Färbung, dann einen röthlichen Niederschlag giebt.

Fassen wir also die bisher dargestellten Oxynaphtoësäuren mit ihren wesentlichsten Merkmalen zusammen, so ergiebt sich folgendes:

---

[1]) Ann. chem. pharm. **188**, 1.
[2]) Ann. chem. pharm. **168**, 114.

	Schmelzpunkt.	Färbung durch Eisenchlorid.
α-Oxynaphtoësäure	234—237°	schmutzig violett.
β-Oxynaphtoësäure	245—247°	rothbraun (i. d. Wärme).
γ-Oxynaphtoësäure	186—187°	chocoladefarben.
α-Carbonaphtolsäure	185—187°	blau.
α-Oxyisonaphtoësäure	210—211°	schmutzig carminfarben.
β-Carbonaphtolsäure	?	tintenartig violettschwarz.

Zu diesen sechs isomeren Säuren gesellt sich nun diejenige, welche ich durch Oxydation des β-Naphtolaldehydes gewann.

Zur Darstellung der Säure benutzte ich zunächst eine Lösung von übermangansaurem Kali als Oxydationsmittel. Letzteres wurde zwar schon in der Kälte zu Mangansuperoxyd reducirt, doch gelang es nicht, die gesuchte Säure auf diese Weise zu erhalten. Auch durch Chromsäuremischung ging die Oxydation nicht in der gewünschten Weise vor sich. Beim anhaltenden Kochen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure wurde die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt und die Flüssigkeit färbte sich grün unter Ausscheidung einer braunen Masse. Jedoch liess sich weder aus der letzteren durch kohlensaures Natron eine Säure ausziehen, noch ertheilte das Filtrat beim Schütteln mit Aether diesem eine saure Reaction; es war also offenbar keine Oxynaphtoësäure entstanden, sondern weitergehende Oxydationen vor sich gegangen. Ebenso erfolglos wurde der Aldehyd in alkoholischer Lösung mit Silberoxyd gekocht; zwar fand Reduction von Silber statt, welches sich als Spiegel an den Gefässwänden absetzte, doch gelang es auch hier nicht, eine Säure zu gewinnen. Vielleicht liegt der Grund des Misslingens in diesen Fällen in der später gefundenen Thatsache, dass die Säure beim Kochen mit Wasser eine Spaltung in β-Naphtol und Kohlensäure erleidet.

Es wurde nun eine zur Ueberführung der Aldehyde in die entsprechenden Säuren oft mit Erfolg benutzte Methode,

nämlich das Schmelzen mit Alkalien, angewandt. Doch wurde auch auf diese Weise anfangs nur β-Naphtol erhalten.

Erst beim sehr vorsichtigen Schmelzen mit nicht zu viel Aetzkali und unter Vermeidung jedes Kochens der Lösungen wurde die gewünschte Umsetzung erreicht, und zwar erwies sich das folgende Verfahren als das geeignetste: Sechs Gramm reines Aetzkali werden mit wenig Wasser befeuchtet in einer Silberschale geschmolzen; in die geschmolzene Masse wird allmählig 1 Gramm des Naphtolaldehydes eingetragen und mit dem Aetzkali zu einem Brei zusammengerührt. Dieser verdickt sich beim weiteren Erhitzen und schäumt zuletzt unter Wasserstoffentwickelung heftig auf. Das schwache Erhitzen wird fortgesetzt, bis die Masse sich bräunt und die Gasentwickelung aufhört.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$C_{10}H_6(OH)(COH)+KOH=H_2+C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\COOK\end{matrix}$$

Die gelbbraune Schmelze wird nach dem Erkalten in wenig kaltem Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt. Der so erhaltene weisse, voluminöse Niederschlag besteht aus einem Gemenge einer neuen Oxynaphtoësäure (Naphtolcarbonsäure) mit einer anderen, nebenbei entstandenen Substanz und mehr oder weniger β-Naphtol.

Zur Abtrennung der Säure wird der Niederschlag mit kalter Sodalösung digerirt, worin nur die Säure neben geringen Spuren von β-Naphtol sich löst. Letztere können durch wiederholtes Fällen mit Salzsäure und Lösen in Soda abgetrennt werden. Die aus der Lösung gefällte Säure wird dann aus Alkohol umkrystallisirt, wobei ein zu starkes Erhitzen zu vermeiden ist.

Die Säure ist in absolutem Alkohol sehr leicht löslich und daraus nur schwer krystallisirbar; aus verdünntem Alkohol scheidet sie sich beim Erkalten der Lösung in feinen, filzigen Nadeln aus. In Wasser ist sie sehr schwer löslich. Sie schmilzt bei 150°, indem sie sich in Kohlensäure und β-Naphtol zersetzt, welches nach dem Umkrystallisiren der geschmolzenen Substanz aus Wasser durch den

Schmelzpunkt und das Verhalten gegen Eisenchlorid als solches erkannt wurde.

Die Analyse der Säure ergab Zahlen, welche die Formel $C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}$ bestätigen.

0,3635 Gramm Substanz gaben 0,9390 Gramm CO_2, entsprechend 70,45 % C, und 0,1455 Gramm H_2O, entsprechend 4,44 % H.

Demnach:

Berechnet für die Formel $C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}$

			Gefunden:
C_{11}	132	70,21 %.	70,45 %.
H_8	8	4,26 %.	4,44 %.
O_3	48	25,53 %.	—
		100,00 %.	

Die alkoholische Lösung der Naphtolcarbonsäure wird durch Eisenchlorid tief blau gefärbt.

Sehr bemerkenswerth ist ihr Verhalten beim Kochen mit Wasser, indem sie dadurch sehr leicht in Kohlensäure und β-Naphtol zerfällt. Zur genauen Constatirung dieser Thatsache wurde die Zersetzung quantitativ festgestellt. Eine abgewogene Menge der Säure wurde mit Wasser in einem Kölbchen anhaltend gekocht, in welches ein langes Glasrohr luftdicht eingesetzt war. Die Wasserdämpfe condensirten sich grösstentheils in demselben und flossen zurück, die Kohlensäure wurde zur vollständigen Befreiung von Wasserdämpfen durch ein Chlorcalciumrohr geleitet und sodann in einem Kaliapparat absorbirt.

0,3233 Gramm der Säure gaben dabei 0,0775 Gramm Kohlensäure ab, das ist 23,9 %. Theoretisch berechnet sich der Verlust an CO_2 für $C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}$ beim Uebergange in $C_{10}H_7OH$ auf 23,4 %.

Aus der im Kölbchen zurückbleibenden wässerigen Lösung krystallisirten beim Erkalten weisse Blättchen aus, die den Schmelzpunkt des β-Naphtols (122°) besassen und mit Eisen-

chlorid den für β-Naphtol characteristischen grünlich-weissen Niederschlag gaben.

Die Alkalisalze der Naphtolcarbonsäure bilden sich beim Auflösen derselben in kohlensauren Alkalien, wobei Kohlensäureentwickelung stattfindet. Sie konnten jedoch nicht krystallisirt erhalten werden, da sie sich bei selbst sehr vorsichtigem Eindampfen der Lösung zersetzen und auch bei gewöhnlicher Temperatur sich beim Stehen, selbst unter der Luftpumpe sehr rasch bräunen.

Die schwerlöslichen Barium-Silber- und Bleisalze wurden erhalten, indem die neutrale Lösung des Ammonsalzes mit Chlorbarium, salpetersaurem Silber und essigsaurem Blei versetzt wurde. Die neutrale Lösung des Ammonsalzes muss, da sie sich beim Erwärmen ebenfalls zersetzt, in der Kälte bereitet werden. Dies geschah, indem die Säure in der Kälte mit wenig Ammoniak digerirt und die neutrale Lösung von der überschüssigen Säure abfiltrirt wurde.

Naphtolcarbonsaures Silber $C_{10}H_6\begin{smallmatrix}OH\\CO_2Ag\end{smallmatrix}$ scheidet sich auf Zusatz von salpetersaurem Silber zur neutralen Lösung des Ammonsalzes als weisser, käsiger Niederschlag aus, der sich beim Stehen an der Luft leicht schwärzt.

0,3430 Gramm Substanz gaben bei der Analyse 0,1253 Gramm metallisches Silber oder 36,53 % Ag.

Demnach:

Berechnet für die Formel $C_{10}H_6\begin{smallmatrix}OH\\CO_2Ag\end{smallmatrix}$			Gefunden:
$C_{11}H_7O_3$	187	63,39 %.	
Ag	108	36,61 %	36,53 %.
		100,00 %.	

Naphtolcarbonsaures Barium $C_{10}H_6\begin{smallmatrix}OH\\CO_2\end{smallmatrix}>Ba$ $C_{10}H_6\begin{smallmatrix}CO_2\\OH\end{smallmatrix}$ scheidet sich auf Zusatz von Chlorbarium zur neutralen Lösung des Ammonsalzes allmählig als krystallinisches Pulver

aus. Beim Auflösen in heissem Wasser wird es zersetzt und kann deshalb nicht umkrystallisirt werden.

0,4780 Gramm des Salzes gaben bei der Analyse 0,2175 Gramm $BaSO_4$, entsprechend 26,75 % Ba.

Demnach:

Berechnet für die Formel

$$C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\CO_2\end{matrix}\!\!>\!Ba\!<\!\!\begin{matrix}CO_2\\OH\end{matrix}C_{10}H_6$$

			Gefunden:
$C_{22}H_{14}O_6$	374	73,19 %	—
Ba	137	26,81 %	26,75 %
		100,00 %	

Aus den beschriebenen Eigenschaften der von mir erhaltenen Säure geht hervor, dass dieselbe eine neue Oxynaphtoësäure ist, welche von der α-Carbonaphtolsäure durch ihren Schmelzpunkt (150°), von den anderen isomeren Säuren durch die blaue Färbung mit Eisenchlorid, und von allen durch ihren leichten Zerfall beim Erhitzen mit Wasser wesentlich unterschieden ist. —

Die neben der Naphtolcarbonsäure beim Schmelzen des Aldehydes entstehende, in kohlensaurem Natron unlösliche Substanz wurde durch Kochen mit Wasser von beigemengtem β-Naphtol befreit. Sie ist in Wasser fast unlöslich und krystallisirt aus Alkohol in feinen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 195° schmelzen. Sie ist in Aetzalkalien leicht löslich, nicht aber in kohlensauren Alkalien, und wird dadurch als ein Phenolkörper gekennzeichnet. Der Analyse zufolge ist sie vielleicht als ein Dinaphtol $\begin{matrix}C_{10}H_6OH\\|\\C_{10}H_6OH\end{matrix}$ zu betrachten.

0,2247 Gramm Substanz gaben 0,6863 Gramm CO_2, entsprechend 83,29 % C, und 0,1117 Gramm H_2O, entsprechend 5,52% H.

Demnach:

Berechnet für die Formel

$C_{10}H_6OH$
|
$C_{10}H_6OH$

			Gefunden:
C_{20}	240	83,91 %	83,29 %
H_{14}	14	4,90 %	5,52 %
O_2	32	11,19 %	—
		100,00 %	

Sie würde dann mit den beiden von Dianin[1]) durch Einwirkung von Eisenchlorid auf die Naphtole erhaltenen, bei 300° und bei 218° schmelzenden Dinaphtolen isomer sein. Durch Eisenchlorid wird sie nicht gefärbt.

III. Ueberführung des β-Naphtolaldehydes in β-Naphtocumarin.

Nachdem der nach der Reimer'schen Reaction dargestellte Körper durch die Ueberführung in eine Oxynaphtoësäure mit Sicherheit als ein Oxyaldehyd des Naphtalins gekennzeichnet war, war es von grossem Interesse, ihn der für die aromatischen Oxyaldehyde charakteristischen Perkin'schen Cumarinreaction zu unterwerfen. Einmal liess sich nämlich auf diese Weise ein Aufschluss über die Constitution des β-Naphtolaldehydes und der β-Naphtolcarbonsäure erhoffen, da sich gezeigt hat, dass nur die der Orthoreihe angehörigen Oxyaldehyde durch innere Anhydridbildung Cumarine zu bilden vermögen, während die Isomeren der anderen Reihen in Cumarsäuren übergehen; das andere Mal regten die jüngst gemachte Beobachtung von der Existenz zweier isomerer Cumarsäuren und die interessanten Beziehungen derselben zum Cumarin die Frage an, ob diese bemerkenswerthen Verhältnisse in der Naphtalinreihe ein Analogon finden und dadurch allgemeinere Giltigkeit erlangen.

Es erscheint geboten, auf die Perkin'sche Reaction, die Cumarine und Cumarsäuren im allgemeinen hier etwas näher einzugehen. —

[1]) Berichte d. d. chem. Ges. VI, 1252.

Das merkwürdige Verhalten der aromatischen Aldehyde gegen essigsaures Natron und Essigsäureanhydrid wurde zuerst von Perkin[1]) am Salicylaldehyd beobachtet. Er erhielt aus dieser Substanz eine Verbindung, welche sich mit dem aus Tonkabohnen bereiteten Cumarin $C_9H_6O_2$ als identisch erwies. — Bei Anwendung anderer Säureanhydride statt des Essigsäureanhydrids konnte Perkin eine ganze Reihe dem Cumarin homologer Körper erhalten, so durch die Einwirkung von Buttersäureanhydrid ein Butyrylcumarin $C_{11}H_{10}O_2$, durch Einwirkung von Valeriansäureanhydrid ein Valeriansäurecumarin $C_{12}H_{12}O_2$.

Perkin[2]) gab diesem Vorgange anfangs eine Erklärung, die sich später als unzutreffend erwies. Er glaubte, dass zunächst ein Aequivalent Wasserstoff des Salicylaldehydes durch das Radikal der Essigsäure vertreten würde und Acetylsalicylaldehyd $C_6H_4\begin{matrix}OCH_3CO\\COH\end{matrix}$ entstände; aus diesem ginge dann durch Austritt von Wasser das Cumarin hervor, gemäss der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}COH\\C_6H_4\\COCH_3\end{matrix}\right\}O - H_2O = \begin{matrix}CO\\C_6H_3\\(COCH_3)\end{matrix}$$

Er ertheilte demnach dem Cumarin die Constitution $C_6H_3\begin{matrix}CO\\COCH_3\end{matrix}$ und betrachtete es als ein gemischtes Säureradikal.

Diese Ansicht wurde indessen bald unhaltbar.

Die Thatsache, dass das Cumarin beim längeren Kochen mit starker Kalilauge in die neben Cumarin im Steinklee, in den Fahamblättern und in anderen Pflanzen vorkommende Cumarsäure übergeht und diese als Oxyzimmtsäure characterisirt wurde, widersprach der Auffassung des Cumarins als gemischtes Säureradikal und machte es vielmehr wahrscheinlich, dass das Cumarin das lactidartige Anhydrid der Cumarsäure $C_6H_4\begin{matrix}OH\\CH:CH.CO_2H\end{matrix}$ sei, also die Zusammensetzung

[1]) Ann. chem. pharm. **147**, 229.
[2]) Ann. chem. pharm. **147**, 238.

$C_6H_4\overset{O}{\overline{CH:CH}}CO$ besässe, eine Ansicht, welcher zuerst Fittig[1]) Ausdruck verlieh. Gegenüber dem von Perkin[2]) erhobenen Einwande, dass das Cumarin nicht die Eigenschaften eines Säureanhydrids besässe, weil es schwieriger wie die anderen bekannten Anhydride in die entsprechende Säure überginge, machte Fittig geltend, dass lactidartige Anhydride wie das Cumarin, in denen der Sauerstoff nicht 2 oxydirte Kohlenstoffatome mit einander, sondern ein oxydirtes Kohlenstoffatom mit einem Kohlenwasserstoffradikale verbände, naturgemäss beständiger sein müssten wie die der ersten Art, und dass ausserdem überhaupt die Anhydride der aromatischen Säuren bei weitem nicht so leicht in die entsprechenden Säuren übergingen wie die der Fettsäuren.

In neuester Zeit hat die schwierige Umwandlung des Cumarins in Cumarsäure seine naturgemässe Erklärung gefunden, indem sich gezeigt hat, dass das Cumarin als das innere Anhydrid nicht der gewöhnlichen Cumarsäure, sondern einer ihr isomeren α-Cumarsäure oder Cumarinsäure zu betrachten ist, deren basische Salze, wie $C_6H_4\overset{ONa}{C_2H_2}CO_2Na$, beim Erhitzen des Cumarins mit verdünnten Alkalien entstehen.[3]) Diese Säure besteht jedoch nur in ihren Salzen und Estern und zerfällt, wenn sie im freien Zustande ausgeschieden wird, sofort in Wasser und ihr Anhydrid, das Cumarin. Die durch Einwirkung von Methyljodid auf die Salze der α-Cumarsäure entstehende α-Methylcumarsäure geht durch stärkeres Erhitzen oder Kochen mit Salzsäure in die gewöhnliche Methylcumarsäure über, sowie auch beim andauernden Erhitzen des Cumarins mit concentrirten Alkalien durch Umlagerung Salze der gewöhnlichen Cumarsäure gebildet werden.

Die Isomerie der beiden Säuren ist nach V. v. Richter[4])

---

[1]) Ann. chem. pharm. **153**, 262.

[2]) Journal of the chemical society **1869**, 192.

[3]) Journ. Chem. Soc. **1881**, 409.

[4]) Chemie der Kohlenstoffverbindungen, von V. v. Richter, 3. Auflage 1882. S. 686.

auf Structurisomerien der mit dem Carboxylradikal verbundenen Gruppe C_2H_2 zurückzuführen, ist jedoch noch nicht näher aufgeklärt. —

Mit der Auffassung des Cumarins als inneres Säureanhydrid musste nun auch der Verlauf der Perkin'schen Reaction in anderer Weise gedeutet werden, als dies von Perkin geschehen war. Fittig[1]) zuerst sprach die Ansicht aus, dass die Perkin'sche Reaction ein Analogon zu der von Bertagnini[2]) durch Einwirkung von Acetylchlorid sowie von Hugo Schiff[3]) durch Einwirkung von Salzsäure und Eisessig auf Benzaldehyd ausgeführten, auf einer Aldehydcondensation beruhenden Synthese der Zimmtsäure sei und, wie jene, in einer sogenannten Aldehydcondensation bestehe. Wie der gewöhnliche Aldehyd beim Erhitzen mit Zinkchlorid Crotonaldehyd liefert, indem aus 2 Mol. des Anhydrides 1 Mol. Wasser austritt, nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3CHO \\ CH_3CHO \end{matrix} = CH_3CH:CH.CHO + H_2O,$$

so tritt nach Fittig auch hier zunächst 1 Mol. Natriumsalicylaldehyd mit einem Mol. Essigsäureanhydrid unter Wasseraustritt zu Natrium-Cumaressigsäureanhydrid zusammen, gemäss der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases} ONa \\ CH\ O \\ CH\ H_2\ CO \\ CH_3\ CO \end{cases}\!\!>O = H_2O + C_6H_4\begin{cases} ONa \\ CHCHCO \\ CH_3CO \end{cases}\!\!>O.$$

Diese Verbindung zerfalle dann mit Wasser zuerst in Essigsäure und Natriumcumarsäure $C_6H_4\begin{matrix} ONa \\ CHCHCOOH \end{matrix}$, die sich in essigsaures Natron und Cumarsäure $C_6H_4\begin{matrix} OH \\ CHCHCOOH \end{matrix}$ umsetzen; letztere gebe dann durch die Einwirkung des

---

[1]) Ann. chem. pharm. **153**, 361 und Zeitschrift für Chemie **4**, S. 595.

[2]) Ann. chem. pharm. **100**, 125.

[3]) Berichte d. d. chem. Ges. V. 665.

überschüssigen Anhydrids Wasser ab und gehe in Cumarin $C_6H_4 \begin{matrix} O \\ CHCHCO \end{matrix}$ über.

Eine Bestätigung fand diese Ansicht dadurch, dass, wie der Salicylaldehyd in Cumarin resp. Cumarsäure, ebenso der Benzaldehyd[1]) durch Einwirkung von essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid in Zimmtsäure übergeführt wurde.

Während die angeführte Erklärung der Perkin'schen Reaction allgemein Eingang fand und längere Zeit hindurch als die richtige betrachtet wurde, hat es in neuester Zeit Fittig[2]) selbst für wahrscheinlicher erklärt, dass die Condensation nicht zwischen dem Aldehyde und dem Anhydride, sondern zwischen dem Aldehyde und dem Natriumsalze vor sich gehe. Es stützt sich diese Ansicht auf die Beobachtung, dass Benzaldehyd beim Erhitzen mit bernsteinsaurem Natron und Essigsäureanhydrid nicht Zimmtsäure, sondern Phenylisocrotonsäure $C_6H_5CHCHCH_2CO_2H$ neben einer Säure $C_{11}H_{10}O_4$ lieferte, welche letztere beim Erhitzen für sich in Phenylcrotonsäure und Kohlensäure zerfiel.

Aehnliche Beobachtungen hat auch Oglialoro[3]) gemacht.

Fittig glaubt ferner, dass nicht sogleich Wasserabspaltung, sondern zunächst eine Condensation nach Art der Aldolbildung stattfindet, indem z. B. bei Anwendung von Bittermandelöl zunächst 1 Mol. des letzteren mit 1 Mol. essigsaurem Natron direct zu Phenylmilchsäure zusammentrete, nach der Gleichung:

$$C_6H_5CHO + CH_3COONa = C_6H_5CH(OH)CH_2CO_2Na,$$

und dass dieser Verbindung durch das Säureanhydrid Wasser entzogen werde:

$$C_6H_5CH(OH)CH_2CO_2Na = H_2O + C_6H_5CHCHCO_2Na$$

Welche dieser Ansichten auch die richtige sei, so hat sich ganz allgemein gezeigt, dass die aromatischen Aldehyde durch Erhitzen mit einem Gemenge der Natriumsalze und der Anhydride der Fettsäuren in ungesättigte aromatische

---

[1]) Berichte d. d. chem. Ges. VIII, 1599 und X. 68.

[2]) Berichte d. d. chem. Ges. XIV, 2120.

[3]) Berichte d. d. chem. Ges. XIV, 2120.

Säuren übergehen, und dass dabei die zur Orthoreihe gehörigen Oxyaldehyde durch Wasseraustritt innere Säureanhydride liefern, welche dem gewöhnlichen Cumarin $C_6H_4\overset{O}{\underset{CHCHCO}{\diagdown\diagup}}$ entsprechen und Cumarine genannt werden.

Die Perkin'sche Reaction schliesst sich auf diese Weise eng an die Reimer'sche Synthese aromatischer Oxyaldehyde an und ist auf fast alle durch die letztere Synthese dargestellten Oxyaldehyde angewandt worden.

So stellten Tiemann und Herzfeld[1]) durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron auf Paraoxybenzaldehyd die der Cumarsäure isomere Paracumarsäure dar, welche als Paraderivat kein inneres Anhydrid liefert.

Durch die gleiche Behandlung führten Tiemann und Lewy[2]) den von ihnen dargestellten Resorcylaldehyd $C_6H_3\overset{(OH)_2}{COH}$ in Umbelliferon (Oxycumarin) über.

Aus Protocatechualdehyd $C_6H_3\overset{(OH)_2}{COH}$ gewannen Tiemann und Nagajosi Nagai[3]) durch die Perkin'sche Reaction Kaffeesäure und charakterisirten dieselbe dadurch als Dioxyzimmtsäure. Auf die gleiche Weise führten dieselben Forscher den Methyläther des Protocatechualdehydes, das Vanillin, in Ferulasäure (Methylkaffeesäure) über.

Nach alledem liess sich erwarten, dass auch der von mir dargestellte β-Naphtolaldehyd durch Einwirkung von essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid entweder eine Naphtocumarsäure oder ein Naphtocumarin geben werde.

Ich führte die Untersuchung in nachstehender Weise aus:

Es wurde zunächst der Aldehyd in einem Kölbchen mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron erhitzt, doch erwiesen sich alle Versuche, auf diese Weise die gewünschte

---

[1]) Berichte d. d. chem. Ges. X, 65.
[2]) Berichte d. d. chem. Ges. X, 2216.
[3]) Berichte d. d. chem. Ges. XI, 646.

Reaction herbeizuführen, als vergeblich: es wurde vielmehr stets nur ein Acetylderivat des Naphtolaldehydes erhalten, indem statt des Hydroxylwasserstoffs des Aldehydes das Acetylradikal eintrat und der so entstandene Körper sich mit einem Moleküle Essigsäureanhydrid zu einer Verbindung vereinigte, welche dem durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Aldehyd entstehenden Essigsäure-Aethylidenäther[1]) $CH_3CH\begin{matrix}OCH_3CO\\OCH_3CO\end{matrix}$ analog zusammengesetzt ist und die Formel $C_{10}H_6CH\begin{matrix}OCH_3CO\\OCH_3CO\end{matrix}$ besitzt.

Ganz entsprechend zusammengesetzte Körper sind auch aus anderen aromatischen Oxyaldehyden schon dargestellt worden, so von Perkin[2]) aus dem Salicylaldehyd die Verbindung $C_6H_4CH\begin{matrix}OCH_3CO\\OCH_3CO\end{matrix}$, und von Tiemann[3]) und Herzfeld die entsprechende des Paraoxybenzaldehyds.

Um nun die erwähnte Verbindung zu erhalten, wird zweckmässig in folgender Weise verfahren: Es werden 3 Gramm des Naphtolaldehydes mit 3 Gramm getrocknetem, wasserfreiem, essigsaurem Natron und 6 Gramm Essigsäure-Anhydrid während 3 Stunden in einem Kölbchen mit aufgerichtetem Glasrohre erhitzt, wobei die Flüssigkeit sich nur wenig bräunt. Dieselbe wird darauf mit Wasser versetzt, wodurch essigsaures Natron und Essigsäure-Anhydrid gelöst werden unter Abscheidung eines braunen Oeles, welches in kurzer Zeit zu einem krystallinischen Kuchen erstarrt. — Derselbe löst sich ziemlich leicht beim Erwärmen in absolutem Alkohol und kann aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt werden.

Bei rascher Krystallisation scheidet sich ein feines Krystallpulver, bei langsamer Ausscheidung aus verdünnter Lösung

---

[1]) Ann. chem. pharm. **106,** 250.
[2]) Ann. chem. pharm. **148,** 205.
[3]) Berichte d. d. chem. Ges. X, 66.

kleine Blättchen ab. Die auf diese Weise rein und fast farblos erhaltene Substanz schmilzt bei 124°; geschmolzen erstarrt sie nicht mehr krystallinisch, sondern zu einer gummiartigen, zähen Masse. Die Substanz ist in Wasser ganz unlöslich, in Alkohol und Essigsäure leicht löslich, und giebt mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung.

Die Analyse bestätigte die Formel

$$C_{10}H_6\begin{matrix}OCH_3CO\\ CH\begin{matrix}OCH_3CO\\ OCH_3CO\end{matrix}\end{matrix}$$

I. 0,4775 Gramm Substanz gaben 1,1310 Gramm CO_2, entsprechend 64,59 % C, und 0,2282 Gramm H_2O, entsprechend 5,31 % H.

II. 0,3750 Gramm Substanz gaben 0,8840 Gramm CO_2, entsprechend 64,29 % C, und 0,1810 Gramm H_2O, entsprechend 5,36 % H.

Demnach:

Berechnet für die Formel

$$C_{10}H_6\begin{matrix}OCH_3CO\\ CH\begin{matrix}OCH_3CO\\ OCH_3CO\end{matrix}\end{matrix}$$

			Gefunden: I.	II.
C_{17}	204	64,55 %	64,59 %	64,29 %
H_{16}	16	5,07 %	5,31 %	5,36 %
O_6	96	30,38 %	—	—
		100,00 %		

Dass die erhaltene Verbindung eine Acetylverbindung des Naphtolaldehydes ist, geht daraus hervor, dass sie beim Kochen mit Aetzkali unter Wasseraufnahme in β-Naphtolaldehyd und Essigsäure zerfällt. Schon verdünnte Kalilauge bewirkt diesen Zerfall. Wurde die Verbindung einige Zeit mit Kalilauge gekocht, so löste sie sich bald vollständig auf, und die allmälig dunkelbraun gewordene Lösung enthielt die Kaliumverbindung des Naphtolaldehydes neben essigsaurem Kali. Schwefelsäure fällte aus der Lösung einen gelblichen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt und die Reactionen des Naphtol-

aldehydes zeigte. Wurde die mit Schwefelsäure übersättigte Lösung der Destillation unterworfen, so ging Essigsäure über.

Dass die Verbindung die Zusammensetzung

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} OCH_3CO \\ CH \\ OCH_3CO \\ OCH_3CO \end{matrix}$$

besitzt und nicht das Mono-Acetylderivat $C_{10}H_6 \begin{matrix} OCH_3CO \\ COH \end{matrix}$ ist, geht aus der Elementaranalyse hervor. Es wurde aber noch ein besonderer Versuch angestellt zur Ermittlung, ob die Menge Essigsäure, welche bei der Verseifung aus einem Molekül der Verbindung gebildet wird, 3 Molekülen entspricht. Es wurde zu diesem Zwecke eine gewogene Menge der Substanz mit einem gemessenen Volumen einer Kalilösung von bekanntem Gehalt gekocht, doch gelang es nicht, die Menge Essigsäure, die dabei entstand und durch das Kali gebunden wurde, durch Neutralisation des überschüssigen Kali mit titrirter Schwefelsäure zu bestimmen, da die Flüssigkeit sich bei der Verseifung zu stark gebräunt hatte, um den Farbenwechsel des Lackmus oder Phenolphtaleïns erkennen zu lassen. Es wurde deshalb die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und die dadurch in Freiheit gesetzte Essigsäure überdestillirt und mittelst einer Kalilösung von bekanntem Gehalt bestimmt. Das auf diese Weise gewonnene Resultat war ein sehr ungenaues: statt 57° wurden etwa 64 % Essigsäure gefunden. Nichtsdestoweniger findet dadurch die angeführte Formel ihre Bestätigung, denn die Monoacetylverbindung würde nur 28 % Essigsäure verlangen.

Durch blosses Erhitzen des Naphtolaldehydes mit essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid bei gewöhnlichem Druck gelang es also in keiner Weise, das gesuchte Cumarin resp. die Cumarsäure zu erhalten; es wurde deshalb zur Erzielung eines Druckes und einer höheren Temperatur die Operation im zugeschmolzenen Glasrohre vorgenommen. Auf diese Weise wurde in der That ein β-Naphtocumarin gewonnen. Folgende Bedingungen erwiesen sich als die geeignetsten:

2 Gramm des Naphtolaldehydes und 2 Gramm wasserfreies, getrocknetes, essigsaures Natron werden mit 9 bis 10 Gramm Essigsäureanhydrid während $2^1/_2$ Stunden in einem zugeschmolzenen Glasrohre auf 180° erhitzt. Der ganze Inhalt des Rohres erstarrt dabei zu einer dunkelbraunen Masse. Diese wird mit Wasser behandelt und hinterlässt dabei eine hellgraue, theilweise flockige Substanz. Letztere wird auf ein Filter gebracht, ausgewaschen und dann aus mässig verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Beim Erwärmen löst sie sich in derselben bis auf wenig zurückbleibendes Harz mit gelbbrauner Farbe auf. Zur Reinigung wird die Lösung bis zur Trübung mit Wasser verdünnt und dann filtrirt. Aus der so erhaltenen klaren, hellgelben Lösung krystallisiren feine filzige Nadeln aus. Diese stellen das gesuchte Naphtocumarin dar und sind nach der Formel $C_{10}H_6\overset{O}{\diagdown}C_2H_2CO$ zusammengesetzt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2470 Gramm Substanz gaben 0,7240 Gramm CO_2, entsprechend 79,93 % C, und 0,0980 Gramm H_2O, entsprechend 4,40 % H.

II. 0,3740 Gramm Substanz gaben 1,0895 Gramm CO_2, entsprechend 79,45 % C, und 0,1470 Gramm H_2O, entsprechend 4,36 % H.

Demnach:

Berechnet für die Formel $C_{10}H_6\overset{O}{\diagdown}C_2H_2CO$			Gefunden: I.	II.
C_{13}	156	79,59 %	79,93 %	79,45 %
H_8	8	4,08 %	4,40 %	4,36 %
O_2	32	16,33 %	—	—
		100,00 %		

Das β-Naphtocumarin schmilzt bei 118° und ist in verdünnter Essigsäure und Alkohol, sowie in Chloroform leicht löslich und löst sich auch etwas in heissem Wasser. Die

wässrige Lösung zeigt eine bläuliche Fluorescenz und besitzt einen schwachen aromatischen Geruch.

Es wurde etwa 40 % des angewandten Aldehydes an Naphtocumarin gewonnen.

Zur genauen Characterisirung des β-Naphtocumarins wurde aus ihm die zugehörige β-Naphtocumarsäure dargestellt. Durch Kochen mit verdünnter Kalilauge konnte keine Säure gewonnen werden. Das Cumarin löst sich dabei zwar mit gelber Farbe auf, wird aber durch Salzsäure unverändert wieder ausgefällt.

Das Naphtocumarin zeigt demnach gegen verdünnte Alkalien ganz dasselbe Verhalten wie das gewöhnliche Cumarin, und es lässt sich deshalb annehmen, dass durch das Auflösen des Naphtocumarins in verdünnter Kalilauge das Salz einer Säure gebildet wird, welche der auf Seite 27 erwähnten α-Cumarsäure entspricht und, wie jene, in freiem Zustande sogleich in Wasser und ihr Anhydrid, das Naphtocumarin, zerfällt.

Wie jedoch das gewöhnliche Cumarin durch andauerndes Kochen mit concentrirten Alkalien die beständigere isomere Cumarsäure liefert, so lässt sich auch das β-Naphtocumarin durch Erhitzen mit concentrirter Aetzkalilösung im zugeschmolzenen Glasrohre in eine im freien Zustande existenzfähige β-Naphtocumarsäure überführen.

1½ Gramm Naphtocumarin werden mit 5 Gramm reinem Aetzkali und 5 Gramm Wasser im zugeschmolzenen Rohre während 2½ Std. auf 170° erhitzt. Nach dem Oeffnen des Rohres wird aus der tief braun gewordenen Lösung durch Salzsäure ein voluminöser Niederschlag gefällt. Dieser wird nach dem Abfiltriren der Lösung mit kohlensaurem Natron digerirt. Er löst sich schon in der Kälte zum grössten Theile darin unter Kohlensäureentwicklung zu einer klaren gelben Lösung auf, während ein gallertartiger Rückstand von Kieselsäure hinterbleibt, welche die sehr concentrirte Kalilösung dem Glasrohr entzieht. Aus der hiervon abfiltrirten klaren hellgelben Lösung wird durch Salzsäure ein weisser Niederschlag gefällt, der aus concentrirtem Alkohol

umkrystallisirt wird. Es scheidet sich ein hellgelbes Krystallpulver von saurer Reaction aus, welches die β-Naphtocumarsäure darstellt.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\CHCHCOOH\end{matrix}$.

0,1840 Gramm Substanz gaben 0,4940 Gramm CO_2, entsprechend 73,22 % C, und 0,0795 Gramm H_2O, entsprechend 4,79 % H.

Demnach:

Berechnet für die Formel $C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\CHCHCOOH\end{matrix}$

			Gefunden:
C_{13}	156	72,90 %	73,22 %
H_{10}	10	4,67 %	4,79 %
O_3	48	22,43 %	—
		100,00 %	

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 170°. In Wasser und Essigsäure ist sie unlöslich, in Alkohol löslich.

Wenn ich nun die Resultate meiner Arbeit in Kürze zusammenfasse, so sind dies die folgenden:

β-Naphtol lässt sich durch Einwirkung von Chloroform und Aetznatron in einen β-Naptholaldehyd $C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\COH\end{matrix}$ überführen; dieser wird beim Schmelzen mit Aetzkali zu der entsprechenden β-Naphtolcarbonsäure $C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}$ oxydirt, welche durch ihren leichten Zerfall beim Kochen mit Wasser bemerkenswerth ist.

Der β-Naphtolaldehyd giebt bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron bei gewöhnlichem Athmosphärendrucke Essigsäure-Acetylnaphtolaldehyd

$$C_{10}H_6\begin{matrix}OCH_3CO\\CH\,OCH_3CO\\OCH_3CO\end{matrix}$$

bei höherem Drucke und einer auf 180° gesteigerten Tem-

peratur (im geschlossenen Glasrohre) β-Naphtocumarin $C_{10}H_6\overset{O}{\diagdown\!\!\diagup}CH\,CH\,CO$.

Aus der Existenz dieses Cumarins lässt sich bezüglich der Constitution des β-Naphtolaldehydes schliessen, dass er der Orthoreihe angehört, also, wenn man das Kekulé'sche Benzolschema zu Grunde legt, die Seitenketten sich in benachbarter Stellung befinden.

Das β-Naphtocumarin zeigt gegen Alkalien ein dem gewöhnlichen Cumarin analoges Verhalten, indem es beim Erhitzen mit concentrirten Alkalien im geschlossenen Rohre in eine β-Naphtocumarsäure übergeht, beim Erhitzen mit verdünnten Alkalien aber wahrscheinlich Salze einer dieser isomeren, im freien Zustande nicht existenzfähigen Naphtocumarsäure giebt.

Lebenslauf.

Ich, Georg Kauffmann, jüdisch, Sohn des Fabrikbesitzers Julius Kauffmann und seiner schon verschiedenen Ehefrau Anna geb. Friedenthal, wurde am 3. Juni 1862 zu Tannhausen, Kreis Waldenburg in Schlesien, geboren. Meinen ersten Unterricht erhielt ich durch einen Hauslehrer. Ostern 1873 wurde ich in die Unter-Tertia des Gymnasiums zu St. Maria Magdalena in Breslau aufgenommen, welches ich Ostern 1879 mit dem Zeugniss der Reife verliess. Von dieser Zeit an widmete ich mich dem Studium der Naturwissenschaften, speciell der Chemie auf den Universitäten Heidelberg, Leipzig und Breslau.

Ich hörte im Laufe von 7 Semestern die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Docenten:

In Heidelberg: Bunsen, Fuchs, Kopp, Quincke.

In Leipzig: Brandes, Carstanjen, Hankel, Hermann, Kolbe, v. Meyer, Ost, Weddige, E. Wiedemann, Zirkel.

In Breslau: Dilthey, Liebisch, Loewig, O. E. Meyer, Poleck, v. Richter, Roemer, Weber.

Praktisch arbeitete ich während 3 Semestern in Leipzig im chemischen Laboratorium des Herrn Professor Kolbe, und während 3 Semestern in Breslau in demjenigen des Herrn Geh.-Rath Professor Dr. Loewig unter specieller Leitung des Herrn Professor Dr. v. Richter, sowie im mineralogischen Museum des Herrn Geh.-Rath Professor Dr. Roemer.

Allen genannten Herren, besonders aber den Herren Professoren Loewig, v. Richter und Roemer, welchen ich wesentliche Förderung meiner wissenschaftlichen Bestrebungen verdanke, spreche ich hierdurch meinen ehrerbietigsten Dank aus.

Thesen.

1. In der Maleïnsäure sind die beiden Carboxylgruppen an verschiedene vierwerthige Kohlenstoffatome, in der Fumarsäure an dasselbe Kohlenstoffatom gelagert.
2. Die Eintheilung der chemischen Elemente in Metalle und Metalloïde ist unberechtigt.
3. Es giebt keine sogenannten molekularen Verbindungen.